

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**WEST**

Generate Collection

L8: Entry 18 of 20

File: DWPI

Oct 4, 1994

DERWENT-ACC-NO: 1994-355332  
DERWENT-WEEK: 199444  
COPYRIGHT 2002 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Cellulose@ paper mfr - comprises adding water-soluble chitosan modifier to water-soluble polymer and acid salt and making paper

## PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

FUJI SPINNING CO LTD

FUJN

TENMA TOKUSHU SEISHI KK

TENMN

PRIORITY-DATA: 1993JP-0093577 (March 29, 1993)

## PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 06280187 A	October 4, 1994		010	D21H017/24
JP 95088638 B2	September 27, 1995		009	D21H017/24

## APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP06280187A	March 29, 1993	1993JP-0093577	
JP95088638B2	March 29, 1993	1993JP-0093577	
JP95088638B2		JP 6280187	Based on

INT-CL (IPC): D21H 17/24; D21H 17/25; D21H 17/63; D21H 21/36; D21H 23/04

ABSTRACTED-PUB-NO: JP06280187A

## BASIC-ABSTRACT:

To an aq. suspension contg. cellulosic fibre and modifying agents are added a water-soluble acid salt of chitosan, a water-soluble polymer, an acid salt which can make chitosan insoluble, to make white water; then paper is made using the white water.

Water-soluble polymer is poly(vinyl alcohol), casein, starch, etc. An acid salt which can make chitosan insoluble is, for example, sodium or potassium salt of sulphuric or phosphoric acid.

USE/ADVANTAGE - The paper is for printing, wiping, food wrapping, etc. The technology proposed here can decrease cellulose released into the waste water from the paper machine, and at the same time can decrease a loss of the modifying agents; the paper obtained is antibacterial, mould-repulsive, deodorant, and well biodegradable.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: CELLULOSE@ PAPER MANUFACTURE COMPRISE ADD WATER SOLUBLE CHITOSAN MODIFIED WATER SOLUBLE POLYMER ACID SALT PAPER

DERWENT-CLASS: A97 F09

CPI-CODES: A10-E01; A12-W06D; F05-A06C; F05-A06D;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-280187

(43)公開日 平成6年(1994)10月4日

(51)IntCl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 2 1 H 17/24				
23/04				
17/25				
		7199-3B	D 2 1 H 3/ 20	Z A B
		7199-3B	3/ 00	3 0 1
		審査請求 有	請求項の数 1	F D (全 10 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-93577

(22)出願日 平成5年(1993)3月29日

(71)出願人 000005359

富士紡績株式会社

東京都中央区日本橋人形町1丁目18番12号

(71)出願人 393009208

天間特殊製紙株式会社

静岡県富士市天間264番地

(72)発明者 中島 正和

静岡県富士市久沢721-1

(72)発明者 望月 泰

静岡県富士市天間1793-2

(72)発明者 宮澤 文雄

神奈川県横浜市中区六浦町2065

(74)代理人 弁理士 大野 克男 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 セルロース系抄造体の製造方法

(57)【要約】

【目的】 抄紙工程にて発生する排水中のセルロース成分の漏洩を減少させ、添加された改質剤の歩留りを向上させると共に、キトサンの添加により、優れた抗菌性能や抗カビ性能、消臭性能、生分解性能を具備したセルロース系抄造体を得られる製造方法を得る。

【構成】 セルロース繊維と改質剤を含む水懸濁液に、キトサンの水溶性酸塩、水溶性高分子物質、キトサンが不溶性となる酸塩を添加攪拌してから抄紙して、セルロース系抄造体を得る。この製造方法により、抄紙工程にて発生する排水中のセルロース成分の漏洩が減少し、添加された改質剤の歩留りが向上すると共に、本発明の方法で得られたセルロース系抄造体は、優れた抗菌性能や抗カビ性能、消臭性能を具備したものであり、土壤微生物により完全に分解され、環境汚染防止の効果がある。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 セルロース繊維と改質剤を含む水懸濁液に、キトサンの水溶性酸塩、水溶性高分子物質、及びキトサンが不溶性となる酸塩を添加攪拌して白水とし、これを抄紙することを特徴とするセルロース系抄造体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、抄紙工程における排水中のセルロース成分の減少と、添加される改質剤の歩留り改善を目的とするセルロース系抄造体の製造方法に関し、本発明の方法で得られたセルロース系抄造体は、抗菌性能、抗カビ性能、消臭性能、生分解性にも優れている為、印刷用紙、拭拭用紙、食品包装用紙、装飾用紙、農業資材用紙等への利用に適す。

## 【0002】

【従来の技術】セルロースを抄紙したセルロース系抄造体は、従来より印刷用紙、拭拭用紙、食品包装用紙、装飾用紙、農業資材用紙等に広く使われている。そして、これらの諸用途に適した種々の改質剤が、セルロース系抄造体を製造する際、白水中に添加されている。しかし、改質剤を含む白水を抄紙するとき、排水中にこれらの改質剤やセルロース成分が流出し、排水処理に問題を生じ、改質剤の歩留りも悪いという問題があった。

【0003】一方、拭拭用紙や食品包装用紙においては、サニタリー機能が求められており、抗菌性能、抗カビ性能、消臭性能等を付与したセルロース系抄造体がいくつか提案されている。そこで、抄紙工程にて上記の問題を解決し、更に得られた抄造体が、使用中は抗菌性能、抗カビ性能、消臭性能を維持し、使用後土壌中にて分解もしくは崩壊しやすいという特性を有する、セルロース系抄造体の製造方法の開発が望まれている。

【0004】セルロース繊維の抄紙工程における排水中のセルロース成分の漏洩防止に、キトサンを用いた例は、セルロース繊維の懸濁液に、キトサンの水溶性酸塩の水溶液を加え、攪拌しながらアルカリを添加して、キトサンを析出させてから抄紙する方法が開示されている（特公平4-47077号）。また、セルロース系抄造体に配合する改質剤の歩留り改善にキトサンを用いた例は、活性炭や酸性白土等の吸着剤を含むセルロース繊維の水懸濁液に、キトサンの水溶性酸塩の溶液を加え、攪拌しながらアルカリを添加して、キトサンを析出させてから抄紙する方法が開示されている（特開昭55-70342号）。更に排水中のセルロース成分の漏洩防止と、改質剤の歩留り改善にキトサンを用いた例は、セルロース繊維の水懸濁液に、キトサンの水溶性酸塩の水溶液を加え、これを抄紙する方法が開示されている（特開昭60-134097号）。しかし本発明のような、セルロース繊維と改質剤を含む水懸濁液に、キトサンの水溶性酸塩、水溶性高分子物質、及びキトサンが不溶性と

なる酸塩を加えて、抄紙する方法は知られていない。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】上述の従来技術において、特開昭60-134097号の方法は、添加されたキトサンが、水溶性酸塩のままの状態抄紙する為、排水へキトサンが漏洩するという問題があった。また、特公平4-47077号の方法は、キトサンの水溶性酸塩をアルカリ処理により、キトサンを析出させている為、排水へのキトサンの漏洩は大幅に改善されているが、セルロース成分の回収には、未だ十分なレベルとは言えず、特開昭55-70342号の方法も、特公平4-47077号と同様の操作により、吸着剤の歩留りが向上しているが、吸着剤以外の改質剤の歩留りに劣る面があり、しかもアルカリを使用するため、用いる改質剤の種類によっては、変性を招くという欠点があった。

【0006】そこで本発明は、抄紙工程における排水中のセルロース成分の減少と、添加される改質剤の歩留りを向上させると共に、キトサンが、抗菌性能、抗カビ性能、消臭性能、生分解性能を具備していることから、これらの性能にも優れたセルロース系抄造体が得られる製造方法を提供するものである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、セルロース繊維と改質剤を含む水懸濁液に、キトサンの水溶性酸塩、水溶性高分子物質、及びキトサンが不溶性となる酸塩を添加攪拌して白水とし、これを抄紙するセルロース系抄造体の製造方法に関する。

【0008】本発明者らは従来の欠点を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、抄紙する前のセルロース繊維と改質剤を含む水懸濁液に、キトサンの水溶性酸塩、水溶性高分子物質、及びキトサンを不溶化する酸塩を添加攪拌することで、セルロース繊維と不溶化されたキトサン塩と、水溶性高分子物質とが、物理的及びイオンの結合し合い、この3者によって高分子マトリックスが形成され、その内部に改質剤が強固に保持されると共に、不溶化されたキトサン塩と、水溶性高分子物質によりセルロース繊維間をも結合し、これにより、セルロース繊維の排水中への流出が、大幅に減らせることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】本発明に使用されるセルロース繊維は、特に限定されるものではなく、リントー、木綿、麻、木材パルプ、古紙パルプ、レーヨン・ステープル等の通常抄紙可能な繊維であれば良い。

【0010】本発明でいう改質剤とは、セルロース系抄造体の物性改善や機能性付与を目的として従来より添加されているものであり、例えばマレイン化ロジンやフマル化ロジン等のアニオン系サイズ剤、アルキルケテンダイマーやアルケニルコハク酸無水物等の中性サイズ剤、エマルジョン系のワックスサイズ剤、メラミン樹脂、尿素樹脂、ポリアミドポリアミン樹脂等の湿潤紙力剤、フ

ッ素等の耐油剤、酸化チタンやタルク、クレー、カオリン、炭酸カルシウム等の填料、活性炭やシリカゲル、酸性白土、ゼオライト、珪藻土、活性アルミナ等の吸着剤、セルラーゼ、キチナーゼ、キトサナーゼ、およびこれらを産生する微生物等の生分解促進剤等の単独もしくはこれらを含有する混合物、或いはこれらの2種以上の混合物を挙げることができる。

【0011】本発明でいうキトサンの水溶性酸塩とは、キトサンが塩を形成した際に、水溶性を示すものであり、例えばキトサンのギ酸塩、塩酸塩、酢酸塩、プロピオン酸塩、乳酸塩、酪酸塩、サリチル酸塩、酒石酸塩、アジピン酸塩、アクリル酸塩、アントラニル酸塩、マンデル酸塩、グルタミン酸塩、リンゴ酸塩等を挙げることができる。本発明に用いられるキトサンのこれらの酸塩は、通常これらの酸の水溶液に、キトサンを1重量%以上となるように加えて溶解させることにより得られる。また、これを乾燥させた粉末状のものも使用できる。ここで使用されるキトサンは、特に限定されるものではないが、大量生産可能な甲殻類由来のキチンを、脱アセチル化したものが好ましく、溶解性の面を考慮すれば、分子量が1,000~200,000の範囲内、脱アセチル化度が70%以上であることが望ましい。また、その形状は、フレーク状や粉末状、粒状等、如何なるものでも良い。

【0012】本発明に使用される水溶性高分子物質は、ポリビニルアルコール、カゼイン、澱粉、カチオン化澱粉、ゼラチン、アルギン酸、κ-カラギーナン、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸、カルボキシメチルセルロース、カルボキシメチルキチン、カルボキシメチルキトサン、硫酸化キチン、硫酸化キトサン等の単独もしくはこれらを含有する混合物、或いはこれらの2種以上の混合物等を挙げることができる。

【0013】本発明でいうキトサンが不溶性となる酸塩とは、上述のキトサンの水溶性酸塩を、水溶液中にて不溶化させる酸塩を示すものであり、例えばモリブデン酸、タングステン酸、リンモリブデン酸、リンタングステン酸、ピクリン酸、クロム酸、リン酸、硫酸等のナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩、アルミニウム塩等を挙げることができる。

【0014】本発明は、セルロース繊維を濃度0.01重量%以上になるように水中に懸濁させた後、セルロース繊維に対して0.01重量%以上の改質剤を加え、次に、キトサン換算でセルロース繊維に対して0.01重量%以上、好ましくは0.1重量%以上のキトサンの水溶性酸塩またはその水溶液と、セルロース繊維に対して0.01重量%以上、好ましくは0.1重量%以上の水溶性高分子物質、キトサンの水溶性酸塩を不溶化するのに充分な量の、キトサンを不溶性とする酸塩とを、攪拌しながら添加する。添加する順序は特に限定されないが、キトサンを不溶性とする酸塩を、最後に添加するこ

とが望ましい。

【0015】これらを添加することにより、キトサンの水溶性酸塩がキトサンの不溶性酸塩となり、水溶性高分子物質と共に、白水中に分散しているセルロース繊維表面に付着し、ここで形成された高分子マトリックス中に改質剤が効率良く保持された状態となり、更にセルロース繊維間も結合される為、排水中へのセルロース成分の漏洩が少ない白水とすることができる。また、この白水に他の短繊維、例えばナイロン、アクリル、ポリビニルアルコール、ポリエステル、ポリプロピレン、ポリエチレン等の合成繊維やアセテート等の半合成繊維の一種又は数種を添加混合することもできる。

【0016】こうして得られた白水を通常の方法で抄紙して、セルロース系抄造体を得る。また、本発明で得られたセルロース系抄造体は、必要に応じてエンボス加工や、表面改質加工等の二次加工を施すこともできる。

【0017】

【実施例】以下、本発明について、実施例により具体的に説明するが、本発明はこの範囲に限定されるものではない。なお、本実施例で測定している各数値は、以下の方法に基づいて測定した。

【0018】〈厚さ、密度〉JIS P-8118(1976年)「紙及び板紙の厚さと密度の試験方法」により測定した。

【0019】〈排水中有機質量〉JIS P-8209(1976年)「パルプ試験用手すき紙調整方法」に従い手すきを行う際、2-2項の手すき装置の図3のDの水受けより、排出する抄紙白水を1L採取し、これをJIS K-0102の生物化学的酸素消費量(BOD)として算出した。

【0020】〈改質剤歩留〉サイズ剤については、絶乾した各試料12gを5%水酸化カリウム溶液200mlに加えて約1時間煮沸し、No. 2濾紙にて濾過後、濾液に濃硫酸を添加して約pH2とする。これにエーテル100mlを加え抽出し、硫酸ナトリウムを加えて一晩放置する。これを濾過しエバポレーターで濃縮した後、この濃縮物約20mgをTHF5mlで溶かし、無水マレイン酸1g/THF200mlを標準液とし、ゲル濾過にて定量分析を行った。填料については、JIS P-8128(1976年)「紙及び板紙の灰分試験方法」により灰分を測定し、これより歩留りを算出した。生分解促進材については、排水の280nmに対する吸光度を測定し、総蛋白質量として、添加量から差し引いて算出した。

【0021】〈サイズ度〉JIS P-8122(1976年)「紙のステキヒト・サイズ度試験方法」により測定した。

【0022】〈不透明度〉JIS P-8138(1976年)「紙の不透明度試験方法、4.1、A法」により測定した。

5

【0023】〈白色度〉JIS P-8123(1961年)「紙及びパルプのハンター白色度試験方法」により測定した。

【0024】〈キトサン含有量〉熱分解ガスクロ質量分析装置を用いて、キトサンを熱分解して発生するジアジン(分子量80)の分子イオンピークで定量した。

【0025】〈抗菌性能〉繊維製品衛生加工協議会の、抗菌防臭加工製品の加工効果評価試験マニュアルの、菌数測定法により測定した。即ち黄色ブドウ球菌IFO 12732を試験菌体とし、これを予め普通ブイヨン培地で $5 \sim 30 \times 10^5$  個/mlとなるように培養調整し、試験菌懸濁液とする。該懸濁液0.2mlを滅菌処理したネジ付きバイアル瓶中の試料0.2gに均一に接種し、 $35 \sim 37^\circ\text{C}$ 、18時間静置培養後、容器内に滅菌緩衝生理食塩液を20ml加え、手で振幅約30cmで25 $\sim$ 30回強く振盪して試験中の生菌を液中に分散させた後、滅菌緩衝生理食塩液で適当な希釈系列を作り、各段階の希釈液1mlを夫々滅菌シャーレに入れ標準寒天培地の約15ml混釈平板を同一希釈液に付き各2枚づつ作成した。これを $35 \sim 37^\circ\text{C}$ で24 $\sim$ 48時間培養した後、成育コロニー数を計測し、その希釈倍率を乗じて試料中の生菌数を算出した。そして効果の判定は、キトサンの無添加試料検体と各混合試料検体の平均菌数を基に次式で増減値差を求め、1.6以上を抗菌効果有りとした。

$$\text{増減値差} = \log(B/A) - \log(C/A)$$

A: 無添加試料に試験菌を接種直後、分散回収した平均菌数

B: 無添加試料に試験菌を接種後、18時間培養し分散回収した平均菌数

C: 添加試料に試験菌を接種後、18時間培養し分散回収した平均菌数

【0026】〈抗カビ性能〉JIS Z-2911(1960年)「カビ抵抗性試験方法 6-2 繊維製品の試験方法(乾式法)」により測定した。但しカビはアスペルギルス・ニゲル(*Aspergillus niger*) ATCC9642を用いた。

【0027】〈消臭性能〉試料を $70^\circ\text{C}$ 、1時間予備乾燥した後に標準状態の雰囲気下にさらし、試料10gを3Lのテドラーバック内に夫々トリメチルアミン100ppm、硫化水素100ppm、アンモニア100ppm

6

mの濃度を封入した雰囲気下で1時間処理し、処理後のガス濃度の変化を測定し次式で求めた。

$$\text{消臭率}(\%) = \{(\text{初期ガス濃度} - \text{残留ガス濃度}) / (\text{初期ガス濃度})\} \times 100$$

【0028】〈生分解性能〉試料を地面より8cm土壌内に埋設し、1カ月後の状況を肉眼判定した。

【0029】〈実施例1〉カナディアンスタンダードフリーネス(以下CSFという)が360mlのパルプ(針葉樹晒クラフトパルプ(以下N-BKPという)/広葉樹晒クラフトパルプ(L-BKP)=50/50(重量比))900gを水90kgに懸濁させ、これに改質剤としてアニオン性ロジンサイズ剤(商品名「サイズパインE」荒川化学工業(株)製)を9g添加し均一分散させた。この液にポリアクリルアミド系の水溶性高分子物質(商品名「ポリストロン191」荒川化学工業(株)製)を4.5g加え、良く攪拌してから9つの容器に均等に分割し、溶液1 $\sim$ 溶液9を得た。このうち、溶液1については硫酸アルミニウムを2g添加して白水1とし、溶液2 $\sim$ 溶液5については、平均分子量8,000、脱アセチル化度82%のキトサン(以下、キトサンAと称す)を10重量%、酢酸5重量%、水85重量%の割合で溶解したキトサン酢酸塩水溶液を、表1に示す割合で夫々添加した後、硫酸アルミニウムを夫々2gづつ添加して、キトサンを充分不溶化した白水2 $\sim$ 白水5とした。更に溶液6 $\sim$ 溶液9については、平均分子量45,000脱アセチル化度80%のキトサン(以下、キトサンBと称す)を5重量%、酢酸2.5重量%、水92.5重量%の割合で溶解したキトサン酢酸塩水溶液を、表1に示す割合で夫々添加した後、硫酸アルミニウムを夫々2gづつ添加して、キトサンを充分不溶化した白水6 $\sim$ 白水9とした。次にこれらの白水1 $\sim$ 白水9をTAPPIスタンダードシートマシンを用いて坪量約50g/m<sup>2</sup>になる様にして抄紙し、これを5kg/cm<sup>2</sup>の圧力で5分間脱水、 $100^\circ\text{C}$ にて5分間乾燥、 $20^\circ\text{C} \times 65\% \text{RH}$ の条件下で24時間調湿して、セルロール系抄造体(試料1 $\sim$ 試料9)を得た。これらの各抄紙時の排水中の有機物質量及び諸物性の測定結果を表1に示す。

【0030】

【表1】

試料 No.	キトサ の 種類	キトサ の濃度 (%対バルブ)	排水 中 有機物質量 ppm	坪量 g/m <sup>2</sup>	厚さ μm	密度 g/m <sup>3</sup>	改質剤 歩留り %	サイズ度 (秒)
1	—	—	5.6	52.7	86	0.61	60.7	19.1
2	A	0.1	2.5	52.3	85	0.61	70.1	24.2
3	A	0.2	2.3	55.2	89	0.62	72.3	32.4
4	A	0.4	1.8	53.8	88	0.61	75.0	33.9
5	A	0.6	1.5	52.4	85	0.62	75.4	34.2
6	B	0.05	2.5	52.5	85	0.62	68.1	22.2
7	B	0.1	2.4	50.8	82	0.62	71.3	27.4
8	B	0.2	2.1	50.4	82	0.61	74.8	28.2
9	B	0.3	1.8	51.0	82	0.61	77.1	31.9

【0031】表1より明らかな如く、本発明の試料2～試料9は、キトサンの平均分子量、脱アセチル化度に関係なく、キトサン酢酸溶液を加えなかった試料1よりも排水中有機物質量が少なく、セルロース成分の漏洩を低減出来、キトサンの添加量を増加させると、その効果が上がることがわかる。また、改質剤であるサイズ剤の歩留りも改善されているため、改質剤の効果であるサイズ度も優れた結果となっていることがわかる。

#### 【0032】〈比較例1〉

(1) 実施例1と同様の製造方法において、ポリアクリルアミド系の水溶性高分子物質を全く添加しない操作で、\*

\*セルロース系抄造体(試料10～試料18)を得た。

(2) 実施例1と同様の製造方法において、ポリアクリルアミド系の水溶性高分子物質を全く加えずキトサンを不溶化する酸塩である硫酸アルミニウムの代わりに、アルカリである水酸化ナトリウムを夫々2gずつ添加し、セルロース系抄造体(試料19～試料27)を得た。これら(1)～(2)で得た試料10～試料27の各抄紙時の排水中の有機物質量及び諸物性の測定結果を表2に示す。

#### 【0033】

【表2】

試料 No.	キトサン の種類	キトサン 濃度 (%パルプ)	排水中 有機質量 ppm	坪量 g/m <sup>2</sup>	厚さ μm	密度 g/m <sup>3</sup>	改質剤 歩留り %	サイズ度 (秒)
10	—	—	5.5	50.3	83	0.61	56.1	<1
11	A	0.1	5.3	55.0	91	0.61	57.8	2.3
12	A	0.2	5.3	52.4	86	0.61	58.5	7.1
13	A	0.4	4.9	54.9	90	0.61	58.9	16.2
14	A	0.6	4.5	55.9	90	0.62	59.8	16.3
15	B	0.05	5.5	55.7	90	0.62	56.1	4.4
16	B	0.1	5.1	55.1	90	0.61	56.7	7.7
17	B	0.2	5.0	53.9	87	0.62	57.1	12.6
18	B	0.3	4.7	54.7	87	0.63	57.5	16.2
19	—	—	5.5	52.5	86	0.61	56.1	<1
20	A	0.1	4.9	53.6	87	0.61	59.1	7.6
21	A	0.2	4.5	55.8	90	0.62	60.1	11.2
22	A	0.4	3.8	52.6	86	0.61	62.6	13.2
23	A	0.6	3.1	52.3	85	0.62	64.0	17.3
24	B	0.05	4.8	53.9	87	0.62	57.9	4.8
25	B	0.1	4.1	50.4	83	0.61	59.8	10.2
26	B	0.2	3.9	55.7	90	0.62	61.7	12.5
27	B	0.3	2.8	51.1	82	0.61	62.3	13.1

【0034】表2より、ポリアクリルアミド系の水溶性高分子物質を含まない試料11～試料18は、実施例1で示した本発明の試料2～試料9と比較すると、排水中有機質量と改質剤であるサイズ剤の歩留り、サイズ効果の全てにおいて劣っており、ポリアクリルアミド系の水溶性高分子物質、キトサンの水溶性酸塩の両者を含まない試料10は、更に劣ることから、表1、表2より、本発明の特徴である水溶性高分子物質、キトサンの水溶性酸塩、及びキトサンが不溶性となる酸塩の添加が、排水中のセルロース成分の漏洩と、改質剤の歩留り改善に、寄与していることが明らかである。

【0035】また、ポリアクリルアミド系の水溶性高分子物質を含まず、キトサンを不溶化する酸塩である硫酸アルミニウムの代わりに、アルカリである水酸化ナトリウムを添加して、キトサンを不溶化した試料20～試料27は、実施例1で示した本発明の試料2～試料9と比\*50

\*較すると、排水中有機質量と改質剤であるサイズ剤の歩留り、サイズ効果の全てにおいて劣っており、キトサンの水溶性酸塩も含まない試料19は、更に劣ることから、表1、表2より、本発明の特徴である水溶性高分子物質、キトサンの水溶性酸塩、及びキトサンが不溶性となる酸塩の添加による方法の方が、従来技術であるキトサンの水溶性酸塩とアルカリの添加による方法よりも、排水中のセルロース成分の漏洩と、改質剤の歩留り改善に、優れていることが明らかである。

【0036】〈実施例2〉CSFが360mlのパルプ(N-BKP/L-BKP=50/50(重量比))400gを水40kgに懸濁させ、これに改質剤としてタルク(填料)を40g添加し15分間攪拌した後、更に改質剤としてアニオン性ロジンサイズ剤(商品名「サイズバインE」荒川化学工業(株)製)を4g添加し均一分散させた。この液にポリアクリルアミド系の水溶性高



11

分子物質（商品名「ポリストロン117」荒川化学工業（株）製）を2gと、硫酸アルミニウムを8g加え、良く攪拌してから4つの容器に均等に分割し、溶液28～溶液31を得た。このうち、溶液28については、そのまま白水28とし、溶液29～溶液31については、キトサンA10重量％、酢酸5重量％、水85重量％を含むキトサン酢酸塩の水溶液を、キトサンが表3の添加量になるように夫々加え、キトサンを充分不溶化させた白水29～白水31とした。次にこれらの白水28～白水\*

12

\*31をTAPPIスタンダードシートマシンを用いて坪量約50g/m<sup>2</sup>になる様にして抄紙し、これを5kg/cm<sup>2</sup>の圧力で5分間脱水、100℃にて5分間乾燥、20℃×65%RHの条件下で24時間調湿して、セルロール系抄造体（試料28～試料31）を得た。これらについての各抄紙時の排水中の有機物質量及び諸物性の測定結果を表3に示す。

【0037】

【表3】

試料 No.	キトサン 濃縮液 (%対白水)	排水中 有機質量 ppm	坪量 g/m <sup>2</sup>	厚さ μm	密度 g/m <sup>3</sup>	改質剤 歩留り %	残糖 %	白色度 %
28	—	5.1	49.7	81	0.61	5.35	71.2	72.6
29	0.1	1.8	50.4	79	0.64	7.69	80.8	80.0
30	0.2	1.4	50.1	79	0.63	8.10	85.1	83.9
31	0.4	1.0	51.3	79	0.65	8.40	85.6	85.4

【0038】表3の結果より、本発明の試料29～試料31は、キトサン酢酸溶液を加えなかった試料28よりも排水中有機質量が低減していることから、排水中のセルロース成分の漏洩が抑えられており、改質剤の歩留りも優れ、その結果として、白色度と不透明度も高くなっていることが明らかである。

【0039】〈比較例2〉

(1) 実施例2と同様の製造方法において、液にポリアクリルアミド系の水溶性高分子物質を全く添加しない操作で、セルロース系抄造体（試料32～試料35）を得た。

(2) 実施例2と同様の製造方法において、液にキトサンを不溶化する酸塩である硫酸アルミニウムを全く添加しない操作で、セルロース系抄造体（試料36～試料39）を得た。

(3) 実施例2と同様の製造方法において、液にポリアク※

※リルアミド系の水溶性高分子物質と、キトサンを不溶化する酸塩である硫酸アルミニウムを全く添加しない操作で、セルロース系抄造体（試料40～試料43）を得た。

(4) 実施例2と同様の製造方法において、液にポリアクリルアミド系の水溶性高分子物質を全く加えず、キトサンを不溶化する酸塩である硫酸アルミニウムの代わりに、アルカリである水酸化ナトリウムを夫々2gずつ添加した操作で、セルロース系抄造体（試料44～試料47）を得た。

これら(1)～(4)で得た試料32～試料47の各抄紙時の排水中の有機物質量及び諸物性の測定結果を表4に示す。

【0040】

【表4】

13

14

試料 No.	キトサン 酸塩 (%加水)	排水中有機質量 ppm	坪量 g/m <sup>2</sup>	厚さ μm	密度 g/m <sup>3</sup>	改質剤 歩留り %	疎水性 %	白色度 %
32	—	5.0	53.9	85	0.63	4.97	69.8	68.9
33	0.1	4.9	53.3	82	0.65	4.95	70.2	69.1
34	0.2	4.8	54.3	84	0.65	5.01	71.2	70.1
35	0.4	4.8	53.5	84	0.64	5.16	71.8	71.1
36	—	4.5	51.0	81	0.63	5.05	70.1	72.6
37	0.1	4.3	53.6	84	0.64	5.12	72.2	73.1
38	0.2	4.8	53.0	84	0.63	5.15	71.9	73.8
39	0.4	4.2	54.1	85	0.64	5.15	72.7	73.9
40	—	4.5	49.2	77	0.64	4.89	68.5	69.2
41	0.1	4.3	52.6	82	0.64	4.91	69.2	69.4
42	0.2	4.3	52.7	82	0.64	4.99	69.5	70.1
43	0.4	4.2	51.8	82	0.63	5.11	69.5	71.2
44	—	4.5	51.8	80	0.65	4.88	69.2	69.1
45	0.1	4.2	52.3	82	0.64	5.22	71.3	73.1
46	0.2	3.9	52.0	80	0.65	5.78	74.1	74.6
47	0.4	3.5	52.6	82	0.64	6.21	78.6	78.8

【0041】表4より、ポリアクリルアミド系の水溶性高分子物質を含まない試料33～35は、実施例2で示した本発明の試料29～試料31と比較すると、排水中有機質量が高く、填料の歩留りに劣り、結果的に改質剤の効果である白色度と不透明度についても低い値となっている。同様にキトサンを不溶化する酸塩である硫酸アルミニウムを含まない試料35～試料39や、ポリアクリルアミド系の水溶性高分子物質と、キトサンを不溶化する酸塩である硫酸アルミニウムを含まない試料41～試料43についても、大きな効果が得られておらず、キトサンの水溶性酸塩を添加しない試料32、試料36、試料40は効果のないことが明らかである。この結果から、本発明は改質剤以外に、キトサンの水溶性酸塩、水溶性高分子物質、キトサンを不溶化する酸塩の全てが添加されて、初めて達成されるものであることが分かる。\*

\*【0042】また、ポリアクリルアミド系の水溶性高分子物質を全く加えず、キトサンを不溶化する酸塩である硫酸アルミニウムの代わりに、アルカリである水酸化ナトリウムを加えて、キトサンを不溶化させて得た試料45～試料47は、キトサンの添加量の増加と共に、排水中有機質量と改質剤の歩留りが改善しているが、実施例2で示した本発明の試料29～試料31と比較すると、未だ劣っていることが明らかである。

40 【0043】〈応用例1〉実施例2で得た試料28、試料31と、比較例2で得た試料35、試料39、試料43、試料47について、キトサン含有量、抗菌性試験、抗カビ性試験、消臭性試験、生分解性試験を行った。その結果を表5に示す。

【0044】

【表5】

試料No.		28	31	35	39	43	47
キトサン含有量 (%)		0	0.38	0.12	0.16	0.08	0.25
抗菌性能	増減値差	1.0000	2.2160	1.3520	1.4810	1.1020	1.5820
	効 果	無し	有り	無し	無し	無し	無し
抗カビ性能	抵抗性値	1	3	1	1	1	2
	効 果	無し	有り	無し	無し	無し	有り
消臭性能 (%)	アノモニ7	18.2	38.7	20.1	22.2	19.6	24.5
	硫化水素	12.2	39.6	21.2	24.6	23.0	28.9
生 分 解 性 能		若干の 痕跡が あった	完全に 分解さ れた	若干の 痕跡が あった	若干の 痕跡が あった	若干の 痕跡が あった	完全に 分解さ れた

【0045】この結果より、本発明の試料31は、キトサンの水溶性酸塩を添加していない試料28と比較すると、抗菌性能、抗カビ性能、消臭性能のみならず、土壌中での分解性能についても優れていることがわかる。また、ポリアクリルアミド系の水溶性高分子物質を添加していない試料35や、キトサンを不溶化する酸塩である硫酸アルミニウムを添加していない試料39、ポリアクリルアミド系の水溶性高分子物質と、キトサンを不溶化する酸塩である硫酸アルミニウムを添加していない試料43は、本発明の試料31と同様に、キトサンの水溶性酸塩をセルロース繊維に対して、キトサン換算で0.4%づつ添加したにもかかわらず、キトサン含有量が、本発明の試料31よりも劣っている。このことから、本発明の試料31は、排水中有機質量の低減効果が裏付けられると共に、キトサン含有量が多い為、抗菌性能、抗カビ性能、消臭性能、生分解性能が高いことが分かる。また、キトサンを不溶化する酸塩である硫酸アルミニウムの代わりに、アルカリである水酸化ナトリウムを添加した試料47も、本発明の試料31と比較すると、キトサン含有量が少なく、これが排水中有機質量の改善効果に劣っていることを裏付けていることが明らかである。

#### 【0046】〈実施例3、比較例3〉

(1) CSFが360mlのバルバ(N-BKP/1-BKP-50/50(重量比))200gを水20kgに懸濁させ、これに改質剤としてバチルス(Bacillus)属由来のセルラーゼ(分解促進剤:酵素活性0.04CMC-U/ml)を10mlと、バチルスアミルス(Bacillus pumilus)由来のキトサナーゼ(分解促進剤:酵素活性20,000u\*

\* /g, 商品名「MEIJI CHITOSANASE BP」明治製菓(株)製)を5mg添加し均一分散させた。この液に水溶性高分子物質であるカルボキシメチルセルロースを2g添加し、良く攪拌してから、実施例1のキトサンAを2g含むキトサン乳酸塩水溶液を40gと、キトサン不溶化する酸塩である硫酸マグネシウムを2g加え、キトサンを充分不溶化した白水とした。次にこれをTAPPIスタンダードシートマシンを用いて坪量約50g/m<sup>2</sup>になる様にして抄紙し、これを5kg/cm<sup>2</sup>の圧力で5分間脱水、100℃にて5分間乾燥、20℃×65%RHの条件下で24時間調湿して、セルロール系抄造体(試料48)を得た。

(2)(1)と同様の製造方法において、液にキトサンAの乳酸塩を全く添加しない操作で、セルロール系抄造体(試料49)を得た。

(3)(1)と同様の製造方法において、液にキトサンAの乳酸塩の代わりに、キトサン以外のカチオン系高分子であるカチオン化澱粉を2g添加した操作で、セルロール系抄造体(試料50)を得た。

(4)(1)と同様の製造方法において、液に水溶性高分子物質であるカルボキシメチルセルロースを全く加えず、キトサンを不溶化する酸塩である硫酸マグネシウムの代わりに、アルカリである水酸化ナトリウムを2g添加した操作で、セルロール系抄造体(試料51)を得た。

これら(1)~(4)で得た試料48~試料51の、各抄紙時の排水中の有機物質質量及び諸物性の測定結果を表6に示す。

【0047】

【表6】

17

18

	試料 No.	排水中 有機質量 ppm	排水中 酵素活性 au/ml	坪量 g/m <sup>2</sup>	厚さ μm	密度 g/m <sup>3</sup>	改質剤 歩留り %	抄造中の 酵素活性 発現率 %
実施例 3	48	1.9	<0.01	51.8	82	0.63	99	86
比較例 3	49	5.7	2.01	52.3	82	0.64	46	83
	50	6.1	1.89	52.6	82	0.64	55	84
	51	3.4	0.34	51.9	80	0.65	89	45

【0048】この結果より、本発明の試料48は、比較例の試料49～試料51と比べ、排水中有機質量が低いことから、排水中のセルロース成分の漏洩防止に寄与していることが分かる。また、改質剤である酵素の排水中での活性が低いことから、排水中への改質剤の漏洩もなく、改質剤の歩留りに優れていることが明らかで、改質剤の効果である抄造体中の酵素活性発現率の低下もない。

【0049】一方、キトサンの水溶性酸塩を含まない試料49と、キトサンの水溶性酸塩の代わりに、キトサンと同様のカチオン系多糖類でカチオン化澱粉を加えた試料50は、抄造体中の酵素活性発現率の低下はないものの、排水中有機質量の低減と、改質剤の歩留り改善効果に劣っていることが分かる。更にキトサンを不溶化する\*

\*酸塩の代わりに、アルカリを加えた試料51は、排水中有機質量の低減と、改質剤の歩留り改善効果は見られるものの、抄造体中の酵素活性発現率は大幅に劣っており、アルカリ添加による改質剤の変性が起っていることが明らかである。

【0050】

【発明の効果】本発明の方法は、抄紙工程にて発生する排水中のセルロース成分の漏洩を減少させると共に、抄紙段階における改質剤の歩留り向上をさせることができる効果が大きく、本発明の方法で得られたセルロース系抄造体は、優れた抗菌性能や抗カビ性能、消臭性能を具備したものであり、土壌微生物により完全に分解され、環境汚染防止への利用分野に効果が大きい。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>

D 21 H 17/63

21/36

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

7199-3B

D 21 H 3/22

Z A B

7199-3B

3/68

7199-3B

5/22

D

(72) 発明者 倉橋 五男

静岡県御殿場市新橋615-3